

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3157579号
(P3157579)

(45)発行日 平成13年4月16日(2001.4.16)

(24)登録日 平成13年2月9日(2001.2.9)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I
C 0 8 L 59/00		C 0 8 L 59/00
C 0 8 J 5/00	C E Z	C 0 8 J 5/00 C E Z
C 0 8 K 5/13		C 0 8 K 5/13
5/16		5/16
5/52		5/52

請求項の数5(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平4-25199	(73)特許権者	390006323 ポリプラスチックス株式会社 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
(22)出願日	平成4年2月12日(1992.2.12)	(72)発明者	工藤 正裕 静岡県庵原郡富士川町木島263-4
(65)公開番号	特開平5-222268	(74)代理人	100063897 弁理士 古谷 馨 (外3名)
(43)公開日	平成5年8月31日(1993.8.31)		
審査請求日	平成10年7月22日(1998.7.22)	審査官	森川 聡
		(56)参考文献	特開 平1-275652 (J P, A) 特開 昭63-159463 (J P, A) 特開 昭55-52338 (J P, A)
		(58)調査した分野(Int.Cl. ⁷ , D B名)	C08L 59/00 - 59/04

(54)【発明の名称】 ポリオキシメチレン組成物および成形品

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) ポリオキシメチレン100重量部に対し
(B) ヒンダードフェノール系化合物0.01~5重量部
(C) トリスー(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト又は3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネートジエチルエステル0.01~5重量部

(D) 一般式(III)又は(IV)で表される窒素化合物(D-1)、
一般式(V)で表される金属酸化物(D-2)及び一般式(VI)で表される水酸化金属又はアルコキシ金属(D-3)から選ばれた1種以上の化合物0.01~5重量部

2

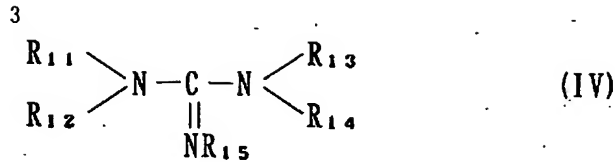
を配合してなる次亜塩素酸塩水溶液に対する耐性に優れたポリオキシメチレン組成物。

【化1】



(R₉~R₁₀: 飽和又は不飽和の直鎖又は分枝したC₁~C₂₀のアルキル基)

【化2】



($R_{11} \sim R_{15}$: 飽和又は不飽和の直鎖又は分枝した $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、尚、分子鎖中にエーテル、エステル、アミド結合等が存在してもかまわない)

M_1 : O (V)

(M_1 : Mg、Ca、BaまたはZn)

M_2 (OR_{16}) (VI)

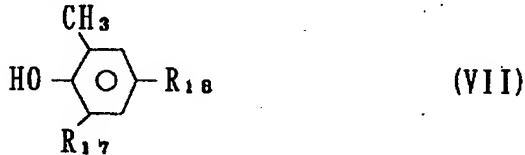
(M_2 : K、Na、Mg、Ca、BaまたはZn)

R_{16} : $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル基または水素

m : 1又は2)

【請求項2】ヒンダードフェノール系化合物(B)が一般式(VII)で表される請求項1記載の組成物。

【化3】



(R_{17} : 飽和又は不飽和の直鎖又は分枝した $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基)

R_{18} : 飽和又は不飽和の直鎖又は分枝した $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、尚、分子鎖中にエーテル、エステル、アミド結合があってもかまわない)

【請求項3】窒素化合物(D-1)がシアノグアニジン、アミノグアニジン又はジメチルシアナミドである請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】請求項1～3のいずれか1項記載のポリオキシメチレン組成物で成形され、次亜塩素酸ナトリウム含有水溶液に対する耐性に優れた成形部品又は容器。

【請求項5】各種漂白剤、塩素系洗剤の容器、栓、スプレー部品、又は湯沸器、食器洗浄器、水道メーター、洗濯機の機構部品若しくは容器である請求項4記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は次亜塩素酸塩水溶液に対する耐性に優れたポリオキシメチレン組成物、更に詳しくはポリオキシメチレンに対してヒンダードフェノール系化合物、特定のリン化合物及び特定の窒素化合物又は金属含有化合物を添加配合してなる組成物、およびかかる組成物を成形してなる成形部品又は容器に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリオキシメチレン樹脂は、バランスのとれた機械的性質、良

好な耐熱性、プラスチック中最高の耐疲労性、優れた摩擦・磨耗特性を持ち、更に優れた耐薬品性を有している。このように優れたエンジニアリングプラスチックであるポリオキシメチレン樹脂であるが、使用される分野によっては耐薬品性、例えば次亜塩素酸塩水溶液に対する一層の向上が要求されている。かかる耐薬品性の向上が求められる分野としては、配管・継手、水道メーター等水道水関係の部品、湯沸器、食器洗浄機、洗濯機等の機構部品、また、各種漂白剤、塩素系洗剤の容器・栓・スプレー部品等が挙げられる。

【0003】従来水道メーター等の機構部品の材料としては、ポリオキシメチレンが主として用いられている。しかしながら、近年、都心、工業地域等の上水道の水質が悪化するのに伴い、殺菌剤として用いられる次亜塩素酸カルシウムの使用量が増加し、水道メーター等の内部部品はこれらによって使用保証期間を待つことなく、白化・剥離状態になり、表面から剥がれ落ちて樹脂が配管を詰まらせ、その機能を損なうというような不都合が生じ、その改善が望まれていた。

【0004】一般にポリオキシメチレンには、ヒンダードフェノール系酸化防止剤あるいはポリアミド、アルカリ又はアルカリ土類金属の水酸化物、有機又は無機酸塩等の耐熱安定剤等が配合されている。

【0005】しかしながら、前記問題点を改善するには不十分であり、特に次亜塩素酸ナトリウム水溶液等に対する耐性を高めるには多量に添加剤等を配合する必要があるが、成形品表面の安定剤等の析出物が発生し易く、また成形時に金型にモールド・デポジットとして多量に付着し易く、量産に対して不利である。またコスト的にも高価となり、更なる改善が望まれていた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記要求に応え得るポリオキシメチレン組成物を得るべく鋭意検討を重ねた結果、ポリオキシメチレンにヒンダードフェノール系化合物、特定リン化合物及び特定窒素化合物又は金属含有化合物の少なくとも3成分を添加併用することにより次亜塩素酸水溶液に対して優れた性能が得られることを見出して本発明に到達した。

【0007】すなわち本発明は

(A) ポリオキシメチレン100重量部に対し

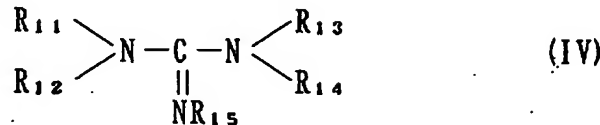
(B) ヒンダードフェノール系化合物0.01～5重量部

(C) トリソ－(2,4－ジ－t－ブチルフェニル)ホスファイト又は3,5－ジ－t－ブチル－4－ヒドロキシベンジルフォスフォネート－ジエチルエステル0.01～5重量部

(D) 一般式(III)又は(IV)で表される窒素化合物(D-1)、一般式(V)で表される金属酸化物(D-2)及び一般式(VI)で表される水酸化金属又はアルコキシ金属(D-3)から選ばれた1種以上の化合物0.01~5重量部を配合してなる次亜塩素酸塩水溶液に対する耐性に優れたポリオキシメチレン組成物、並びにこれを用いてなる水道等の水回り関連の成形品に関するものである。

【0008】

【化4】



【0011】(R₁₁ ~ R₁₅ : 飽和又は不飽和の直鎖又は分枝したC₁ ~ C₂₀ のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、尚、分子鎖中にエーテル、エステル、アミド結合等が存在してもかまわない)

M₁O (V)(M₁ : Mg、Ca、BaまたはZn)M₂(OR₁₆)_n (VI)(M₂ : K、Na、Mg、Ca、BaまたはZn)R₁₆ : C₁ ~ C₁₈ のアルキル基または水素

n : 1又は2)

以下本発明の構成について詳しく説明する。

【0012】本発明の(A)成分であるポリオキシメチレンとは、オキシメチレン基(-CH₂O-)を主たる構成単位とする高分子化合物で、ポリオキシメチレンホモポリマー、オキシメチレン基以外に他の構成単位を少量含有するコポリマー、ターポリマー、ブロックコポリマーの何れでもよく、又、分子が線状のみならず分枝、架橋構造を有するものであってもよい。又、その重合度に関しても特に制限はない。

【0013】本発明で使用される(B)ヒンダードフェノール系化合物とは、例えば2,2-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,6-ヘキサジオールビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリトリールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2,2'-チオジエチルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ジ



【0009】(R₉ ~ R₁₀ : 飽和又は不飽和の直鎖又は分枝したC₁ ~ C₂₀ のアルキル基)

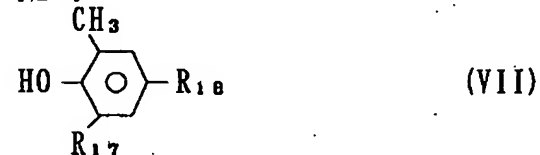
【0010】

【化5】

ーステアリル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド)、4,4'-メチレンビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)-マロン酸ジオクタデシルエステル、2,2'-ブチリデンビス(4,6-ジメチルフェノール)、2,2'-ブチリデン-4,6-ジメチルフェノール-4',6'-ジ-tert-ブチルフェノール、2,2'-ブチリデンビス(4-tert-ブチル-6-メチルフェノール)、2,2'-メチレンビス-4,6-ジメチルフェノール、4,4'-メチレンビス-2,6-ジメチルフェノール、2,2'-ジヒドロキシ-3,3',5,5'-テトラメチルスチルベンの少なくとも一種または二種以上を使用することができる。これらの中でも一般式(VII)で示される化合物が好ましい。

【0014】

【化6】



【0015】(R₁₇ : 飽和又は不飽和の直鎖又は分枝したC₁ ~ C₂₀ のアルキル基)

R₁₆ : 飽和又は不飽和の直鎖又は分枝したC₁ ~ C₂₀ のアルキル基、置換又は無置換のフェニル基、尚、分子鎖中にエーテル、エステル、アミド結合があってもかまわない)

具体的にはトリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4,4'-メチレンビス(2-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、(3-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルベンジル)-マロン酸ジオク

タデシルエステル、2,2'-ブチリデン-ビス-(4-*t*-ブチル-6-メチルフェノール)等を挙げることが出来る。

【0016】本発明において添加配合される(B)ヒンダードフェノール系化合物の量は、ポリオキシメチレン100重量部に対し、0.01~5重量部、好ましくは0.3~4重量部、特に好ましくは0.7~2重量部である。0.01重量部より少ないと剥離・白化が激しく実用的でない。逆に5重量部より多いと黄変がひどく好ましくない。

【0017】次に、本発明で使用される(C)成分は、トリリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォスフォネート-ジエチルエステルより選ばれるリン化合物である。

【0018】本発明において添加配合される(C)リン化合物の量はポリオキシメチレン100重量部に対し0.01~5重量部、好ましくは0.3~2重量部である。0.01重量部より少ないと変色が大きく好ましくない。5重量部より多いと成形品からの浸出が大であり実用的ではない。

【0019】本発明の特徴は、(A)ポリオキシメチレンに、前述の(B)ヒンダードフェノール系化合物および(C)リン化合物に、更に一般式(III)~(VI)で表される特定(D)成分を併用して配合することにより、かかる構成を採用したことにより、次亜塩素酸塩水溶液中での使用に際して、成形品表面の膨れや剥離あるいは部分的な劣化による白斑点、更には全体的な劣化による白化、黄変等の外観の劣化が改善され、水道水回りの機器に使用する機構部品等に好適な組成物を得ることができるのである。

【0020】かかる目的で使用される(D)成分の一つである(D-1)窒素化合物とは、前記の如く一般式(III)又は(IV)で表されるものである。

【0021】一般式(III)で表される具体的な化合物としては、ジメチルシアナミド、ジアリルシアナミド等が挙げられる。

【0022】一般式(IV)で表される具体的な化合物としては、*n*-ドデシルグアニジン、1,6-ジグアニジノヘキサン、テトラメチルグアニジン、クレアチニン、アミノグアニジン、1-アミノ-3-サリチロイルグアニジン、シアノグアニジン、シアノグアニジン-ホルムアルデヒド縮合物、*n*-ブチルジシアンジアミド、*n*-ペンチルジシアンジアミド、*p*-クロルフェニルジシアンジアミド、グアニチジン、*N*-アミジノ-3-アミノ-6-クロロピラジンカルボキシアミド等が挙げられる。この内の少なくとも一種または二種以上を使用することができる。これらの中でも、シアノグアニジン、アミノグアニジン、ジメチルシアナミドは特に好ましい物質である。

【0023】又、一般式(V)で表される金属酸化物(D-2)とは、具体的には酸化マグネシウム、酸化カルシウ

ム、酸化亜鉛、酸化バリウム等が挙げられる。

【0024】更に一般式(VI)で表される水酸化金属又はアルコキシ金属(D-3)とは、具体的にはナトリウムメトキシド、マグネシウムエトキシド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、カリウムメトキシド、バリウムエトキシド等が挙げられる。

【0025】本発明において使用される化合物(D)は、強い塩基性を有しているものであることが望ましく、例えば化合物(D)の1vol%水溶液のpH値が10以上のアルカリ性を示すものであるのが好ましい。

【0026】本発明において添加配合される(D)成分の量は、ポリオキシメチレン100重量部に対し0.01~5重量部、好ましくは0.05~3重量部、特に好ましくは0.08~1重量部である。0.01重量部より少ないとヒンダードフェノールの活性化効果が少なく、白化・剥離が激しいので実用的でない。また5重量部より多いと黄変が極めて大きくなり好ましくない。

【0027】また、本発明による組成物には、更にその目的に応じ所望の特性を付与する為、従来公知の強化材、増量材、滑剤、帯電防止剤、着色料、カーボンブラック等を更に配合させることも可能である。強化材としては、ガラス繊維、チタン酸カリウム繊維、炭酸カルシウム繊維、炭素繊維、タルク、マイカ、ガラスビーズ、ガラスフレーク等が挙げられる。増量剤としては炭酸カルシウム、ウォラストナイト、鉱物繊維等が挙げられる。

【0028】本発明の組成物の調製法は特に制限がなく、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられている公知の設備と方法により容易に調製される。例えば、i)各成分を混合した後、押出機により練込押出してペレットを調製し、しかる後成形する方法、ii)一旦組成の異なるペレットを調製し、そのペレットを所定量混合して成形に供し成形後に目的組成の成形品を得る方法、iii)成形機に各成分の1又は2以上を直接仕込む方法等、何れも使用できる。また、樹脂成分の一部を細かい粉体としてこれ以外の成分と混合し添加することは、これらの成分の均一配合を行う上で好ましい方法である。

【0029】かかるポリオキシメチレン組成物は、ポリオキシメチレン本来の機械的性質、耐熱性、摩耗・摩擦特性を損なうことなく、従来よりも次亜塩素酸塩水溶液に対する耐性が大幅に高められ、耐薬品性組成物として好ましいものである。ゆえに水道水回りの機器、例えば湯沸器、食器洗浄機、水道メーター、洗濯機等の機構部品もしくは容器、または各種漂白剤、塩素系洗剤の容器・栓・スプレー部品等に用いるのに好適である。

【0030】また、本発明に係る樹脂組成物は、押出成形、射出成形、圧縮成形、真空成形、吹込成形、発泡成形のいずれによっても成形可能である。

【0031】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に

具体的に説明する。なお実施例および比較例中に示される評価項目は以下のようにして測定した。

1) 滞留試験

型締力75tonの射出成形機を用いてシリンダー温度 200℃にて1時間滞留させた。その後、射出成形機ノズルより樹脂を射出し、その状態を観察し、発泡の有無及びその程度を評価した。

【0032】

評価基準： ○ … 発泡なし
△ … 少し発泡
× … はげしく発泡

2) 次亜塩素酸ナトリウム水溶液浸漬試験（外観変化、耐変色性）ASTM I型引張試験片を内径45mmの冷却管付ガラス製耐圧試験管を用いて0.3vol%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液中80℃で還流する。一定時間ごとにサンプルを*

* 取出し、表面の膨れ、剥離や白斑点・白化を目視により判定した。

【0033】

評価基準： ○ … 膨れ、白斑点等殆どなし
△ … 膨れ、白斑点、数ヶ所有
× … 膨れ、白斑点、多数有
××… 剥離・白化状態

又、300 時間処理後の試験片について変色度（ΔE）を比較した。

【0034】即ち試験片のHunterの表色系L, a, bをデジタル測色計〔日本電色工業（株）製Z-300A型〕を用いて測定し、下式に従い変色度ΔEを算出した。ΔE値が小さい程耐変色性は優れることを示す。

【0035】

【数1】

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2}$$

【0036】

L₀, a₀, b₀ ; 初期の値

L, a, b ; 80℃、300 時間試験後の値

実施例1～11、比較例1～11

オキシメチレンコポリマーに各種化合物（B、C、D成分）を表1に示す割合で混合した後、30mmφのベント付2軸押出機に連続的に供給し 200℃にて混練押出した後、ペレット状の組成物を調製した。ペレットは130℃の熱風循環オープン中で3時間乾燥した。

20 【0037】次いで、このペレットを用いて射出成形により試験片を作成し、評価を行った。また比較のため、表2に示す如く(B)、(C)、(D)のいずれか一つ無添加のもの、本発明に規定する以外の(C')リン化合物または(D')メラミンを用いたものについて評価を行った。結果を併せて表1, 2に示す。

【0038】

【表1】

		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(A) ポリオキシメチレン	種類	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	A ₂	A ₁	A ₁
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) ヒンダードフェノール系化合物	種類	B ₁	B ₁	B ₁	B ₁	B ₁	B ₁	B ₂	B ₃	B ₁	B ₁	B ₁
	重量部	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(C) リン化合物	種類	C ₁	C ₁	C ₁	C ₂	C ₂	C ₂	C ₂	C ₂	C ₂	C ₂	C ₂
	重量部	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(D) 窒素又は金属含有化合物	種類	D ₁	D ₁	D ₂	D ₁	D ₂	D ₂	D ₂	D ₂	D ₂	D ₃	D ₄
	重量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
滞留試験		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
次亜塩素酸ナトリウムに対する耐性		100hr	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		200hr	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		300hr	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		変色度(300hr)	0.8	1.0	1.1	1.0	1.1	1.2	5.5	10.2	1.1	1.0

	比 較										例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(A) ポリオキシメチレン	種類	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	A ₁	A ₂
	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) ヒンダードフェノール系化合物	種類		B ₁	B ₁	B ₁	B ₁	B ₁	B ₁	B ₂	B ₃	B ₁
	重量部		0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(C) リン化合物	種類	C ₁		C ₁	C ₁	C ₁	C ₁	C ₂	C ₁	C ₁	C ₁
	重量部	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(D) 窒素又は金属含有化合物	種類	D ₁	D ₁	D ₁	D ₁	D ₁			D ₁	D ₁	
	重量部	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1			0.1	0.1	
滞留試験		○	○	×	×	○	○	○	×	×	○
	100hr	×	○	×	○	×	△	△	○	○	△
	200hr	-	△	-	△	-	×	×	○	○	×
	300hr	-	×	-	×	-	-	-	△	△	-
	変色度 (300hr)	-	2.5	-	0.9	1.0	-	-	6.0	10.8	-
次亜塩素酸ナトリウムに對する耐性											

【0040】注

A₁ : ポリオキシメチレンコポリマー MI= 9.0 g/10min 40A₂ : ポリオキシメチレンコポリマー MI=27.0 g/10minB₁ : トリエチレングリコールビス- [3- (3-*tert*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]B₂ : 1,6-ヘキサンジオールビス- [3- (3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]B₃ : ペンタエリスリチル-テトラキス- [3- (3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]C₁ : 3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル
フォスフォネートジエチルエステルC₂ : トリス- (2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル) ホスファイトC₁' : トリデシルホスファイトC₂' : 3,9-ジステアリルオキシ-2,4,8,10-テトラオキ
サー-3,9-ジフォスファースピロ [5,5] ウンデカンD₁ : アミノグアニジンD₂ : シアノグアニジンD₃ : 酸化マグネシウムD₄ : マグネシウムエトキシドD₁' : メラミン

15

【0041】

【発明の効果】本発明によって得られたポリオキシメチレン組成物およびかかる組成物よりなる成形品は、従来公知のものに比べて、次亜塩素酸塩水溶液に対して剥離・白化を起こしにくく変色度も小さい。なおかつ滞留時

16

の発泡等もないため各種漂白剤、塩素系洗剤の容器、栓、スプレー部品や水道水回りの機器、例えば湯沸器、食器洗浄器、水道メーター、洗濯機等の機構部品もしくは容器に使用するのに好適である。